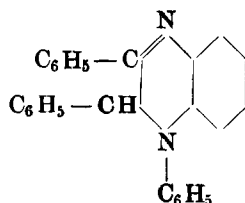
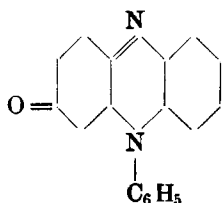


Azoniumbase aus Benzil
und Phenylphenylendiamin



Chinoxalinbase aus Benzoin
und Phenylphenylendiamin.



Indulon aus Oxychinon und Phenylphenylendiamin.

Aachen, den 7. Juni 1891.

Anorgan. Laboratorium der Königl. technischen Hochschule.

**305. N. Zelinsky und L. Buchstab:
Ueber stereoisomere Phenylmethylbernsteinsäuren.**

(Eingegangen am 12. Juni.)

Bei fortgesetzter Untersuchung der Stereoisomeriefälle bei den gesättigten Kohlenstoffverbindungen beschlossen wir eine symmetrische Phenylmethylbernsteinsäure, die zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, darzustellen. Wir hatten wohl erwartet, in der Phenylmethylbernsteinsäure andere Verhältnisse der stereoisomeren Modificationen zu finden, als die, welche schon bei den anderen symmetrisch substituirten Bernsteinsäuren beobachtet wurden. Phenylmethylbernsteinsäure, welche wir zu untersuchen dachten, sollte eine Verbindung mit zwei Seitengruppen von ungleichem chemischen Charakter sein; aus diesem Grunde haben wir auch ein anderes Verhalten in der Aeusserung der Stereoisomerie erwartet.

Phenylmethylbernsteinsäure.

In der Absicht, eine noch unbekannte Phenylmethylbernsteinsäure darzustellen, wurde die Einwirkung von α -Bromphenylessigsäureester auf Natriumcyanpropionsäureester untersucht. Die Bromirung der

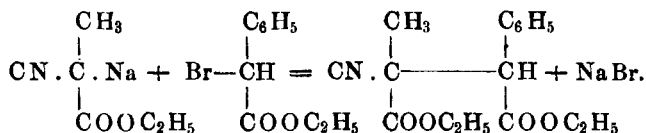
Phenyllessigsäure wurde nach der bekannten, von Zelinsky und Volhard für die Bromirung der Fettsäuren ausgearbeiteten Methode ausgeführt¹⁾ und gab sehr gute, fast theoretische Ausbeute an Bromphenyllessigsäureester. H. Borinsky, der auf Veranlassung von dem Einen von uns die Einwirkung von Brom auf Phenyllessigsäurebromid näher studirt hat, hat bei dieser Gelegenheit die Beobachtung gemacht, dass die Bromirung der Phenyllessigsäure nach oben erwähnter Methode noch leichter und schneller und sogar bei niedrigerer Temperatur geschieht, als dies bei der Propion-, Butter-, Valerian- und Capronsäure der Fall ist²⁾. In allerletzter Zeit wurde dieselbe Methode für die Bromirung von Phenylpropionsäure angewandt, und die Versuche haben ergeben, dass diese Säure sich auch sehr leicht und schnell bromiren lässt. Dass diese Methode eine allgemeine Anwendung hat, braucht kaum weiter erörtert zu werden.

Der α -Bromphenyllessigsäureester lässt sich unzersetzt im Vacuum destilliren und geht von 145—155° C. (Haupttheil 150—151° C.) bei 10—15 mm Druck über. Eine Brombestimmung ergab:

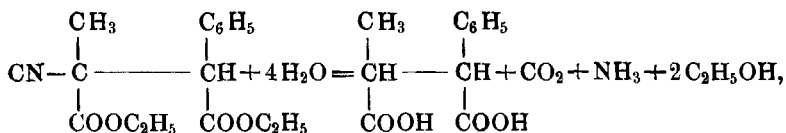
0.4356 g Substanz gaben nach Carius 0.3324 g Bromsilber.

	Versuch	Theorie für C ₁₀ H ₁₁ BrO ₂
Br	32.43	32.92 pCt.

Die Mengenverhältnisse der Ingredientien wurden nach folgender Gleichung genommen:



Der auf diese Weise erhaltene Phenylmethylcyanbernsteinsäureester hätte bei Verseifung und Abspaltung der Kohlensäure die Phenylmethylbernsteinsäure ergeben müssen, gemäss folgender Gleichung:



was auch thatsächlich der Fall war.

Die Reaction wurde unter folgenden Bedingungen ausgeführt:

Zur alkoholischen Lösung des Natriums wurde α -Cyanpropionsäureester (Sdp. 195—200° C.) hinzugesetzt. Darauf wurde allmählich der α -Bromphenyllessigsäureester zugesetzt. Die Umsetzung erfolgt

¹⁾ Diese Berichte XX, 2026; XXI, 3401 und Ann. Chem. Pharm. 242, 146.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3401.

schon bei gewöhnlicher Temperatur und die Mischung geräth bald in's Sieden. Um die Reaction zu Ende zu führen, wurde das Gemisch noch 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Hinzusetzen von Wasser schied sich ein schweres öliges Product ab, welches mit Aether extrahirt wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein Oel, das der Destillation unterworfen wurde. Bei gewöhnlichem Druck ging das Oel ohne Zersetzung bei 320—330° C. über. Die Analyse hat ergeben:

0.2802 g Substanz gaben 12.2 ccm feuchten Stickstoff bei 760 mm und 21° C.

	Versuch	Theorie für $C_{16}H_{19}O_4N$
N	4.94	4.84 pCt.

Daraus ergibt sich, dass der von uns dargestellte Ester die Zusammensetzung eines Phenylmethylcyanbernsteinsäureesters hat.

Die Verseifung dieses Esters wurde mit concentrirter, wässriger Kalilauge durch Erwärmen in einer Silberschale ausgeführt. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Aether gewaschen und darauf mit Salzsäure übersättigt. Nach der Extraction mit Aether und nach dem Verdunsten des letzteren wurde eine öartige Säure erhalten, die nicht krystallisirte. Da es keinem Zweifel unterlag, dass diese ölige Säure eine Tricarbonsäure war, die nach der Spaltung der Kohlensäure die gesuchte Phenylmethylbernsteinsäure ergeben musste, so erhitzen wir dieselbe mit Schwefelsäure, ohne die Tricarbonsäure näher zu untersuchen, und verfahren dabei folgendermaassen: die Tricarbonsäure wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst, Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt und die Mischung einige Zeit gekocht. Die Abspaltung der Kohlensäure geht sehr leicht vor sich, und nach Verlauf von 5—10 Minuten ist schon die Ausscheidung von fester, krystallinischer Phenylmethylbernsteinsäure zu bemerken.

Die Säure wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und hat einen Schmp. 169—172° C. Aus dieser Säure wurde in üblicher Weise das Silbersalz dargestellt und die Analyse dieses Salzes ergab folgende Zahlen:

0.1588 g Salz gaben 0.0814 g Silber.

	Versuch.	Theorie für $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$
Ag	51.23	51.18 pCt.

Bei einer zweiten Darstellung der Phenylmethylbernsteinsäure wurden Krystalle erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser einen etwas höher liegenden Schmelzpunkt zeigten, 189—190° C.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gelang es leicht, die Phenylmethylbernsteinsäure in zwei Fractionen zu theilen, die constant bei 170—171° C. und 192—193° C. schmolzen. Die höher

schmelzende Säure erwies sich als die schwerer lösliche. Die Analyse der beiden Säuren hat folgende Werthe ergeben:

- I. 0.1190 g Säure (170—171°) gaben bei der Verbrennung 0.2772 g Kohlensäure und 0.0630 g Wasser.
 II. 0.1180 g Säure (192—193° C.) gaben 0.2732 g Kohlensäure und 0.0600 Wasser.

	Versuch		Theorie für $C_{11}H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	63.52	63.14	63.46 pCt.
H	5.88	5.65	5.76 »

Die Ausbeute an Phenylmethylbernsteinsäure bei der oben beschriebenen Reaction ist sehr gut: aus 25 g α -Cyanpropionsäureester, 49 g α -Bromphenylessigsäureester und 4.4 Natrium erhielten wir 35 g Phenylmethylcyanbernsteinsäureester; aus dieser Menge wurden nach Verseifung und Spaltung 35 g Phenylmethylbernsteinsäure erhalten. Der grössere Theil dieser Menge bestand aus der schwerer löslichen und höher schmelzenden Modification (192—193°); von der niedrig schmelzenden und etwas leichter löslichen Modification war ziemlich wenig vorhanden.

Die schwerer lösliche Phenylmethylbernsteinsäure verliert unter Schmelzen bei 192° C. sofort Wasser, was für diese Modification charakteristisch ist.

Verhalten der symmetrischen Phenylmethylbernsteinsäure bei höherer Temperatur.

Beim Erhitzen der bei 192—193° schmelzenden Phenylmethylbernsteinsäure steigt die Temperatur zuerst langsam bis 120—130° C., wobei Wasser übergeht, alsdann steigt die Temperatur rasch bis zu 310° C., und bei 310—320° geht ein öliges Product über, das nicht krystallisirt. Die Analyse dieses Productes zeigte, dass es ein ziemlich reines Anhydrid der Phenylmethylbernsteinsäure darstellt.

0.2060 g Substanz gaben 0.5290 g Kohlensäure und 0.0930 g Wasser.

	Versuch	Theorie für $C_{11}H_{10}O_3$
C	70.00	69.47 pCt.
H	5.01	5.26 »

Zur Lösung der Frage, in welche Säure dieses Anhydrid bei der Hydratation übergeht, wurden folgende Versuche angestellt: I. Das Anhydrid wurde mit Wasser übergossen, beim Erwärmen löste sich das Anhydrid allmählich auf. Nach dem Erkalten der Lösung schieden sich Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren einen Schmp. von 191°—193° C. ergaben. Das Filtrat von diesen Krystallen wurde eingengt und nach dem Erkalten schied sich eine neue Krystallisation aus, die grösstentheils aus der niedriger schmelzenden Phenylmethylbernsteinsäure (170°—171°) bestand. Diese letzte Säure verliert

beim blossen Schmelzen kein Wasser, wie es bei ihrer höher schmelzenden Modification der Fall ist; nur über 193° erhitzt, beginnt sie Wasser zu verlieren.

Besonders charakteristisch ist es, dass das Anhydrid der Phenylmethylbernsteinsäure beim Stehen an der Luft langsam Wasser anzieht und ausschliesslich in die niedriger schmelzende Modification übergeht. Also je nach den Umständen, bei welchen sich das Wasser addirt, giebt das Anhydrid bald eine, bald beide stereoisomeren Modificationen der Phenylmethylbernsteinsäure.

Zur weiteren Charakterisirung der von uns erhaltenen Phenylmethylbernsteinsäuren schien es uns wichtig, das elektrische Leitvermögen dieser Säuren zu bestimmen; wir haben folgende Werthe gefunden:

Maleinöide Phenylmethylbernsteinsäure (170°—171°)	. .	K = 0.0233
Fumaröide	»	» (192°—193°) . . K = 0.0372
		bei $\mu_{\infty} = 345$.

Die beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren haben bekanntlich die Constanten ¹⁾ K = 0.0122 und K = 0.0204; sie leiten 1.91, und 1.82 mal schlechter als die Phenylmethylbernsteinsäuren, bei denen das stark »negative« Phenyl seinen Einfluss geltend macht.

Durch diese Untersuchung, welche noch nicht ganz abgeschlossen ist, wollten wir uns nochmals von der Bedeutung der Anwesenheit der asymmetrischen Kohlenstoffatome in einer chemischen Verbindung für die Stereoisomeriefälle überzeugen. Was aber den Einfluss der Phenylgruppe auf diese oder jene Beziehung der stereoisomeren Phenylmethylbernsteinsäuren betrifft, so ist derselbe nicht von solch grosser Bedeutung, um die Verhältnisse zu ändern, welche beobachtet worden sind bei den symmetrischen substituirten Bernsteinsäuren, bei denen die beiden Seitenketten von demselben chemischen Charakter sind.

Die Frage über die Anhydride der Phenylmethylbernsteinsäuren soll noch weiter studirt werden, da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass Phenylmethylbernsteinsäureanhydrid in zwei stereoisomeren Formen zu existiren vermag. Die Existenz solcher stereoisomeren Anhydride ist vor Kurzem von H. Tillmann²⁾ und R. Anschütz und P. Bendix³⁾ bei ihrer Untersuchung über Diphenylbernsteinsäuren constatirt worden.

Odessa, Organisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Zeitschr. für physik. Chemie V, 405.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 87.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 259, 73.